

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-190032

(43)Date of publication of application : 08.07.2004

---

(51)Int.Cl.

G09D 11/10  
B41J 2/01  
B41M 5/00

---

(21)Application number : 2003-409149

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 08.12.2003

(72)Inventor : MCCOVICK TAMMY A  
YAU HWEI-LING  
JAMES ROBERT OWEN

---

(30)Priority

Priority number : 2002 313570  
2002 31368

Priority date : 06.12.2002  
06.12.2002

Priority country : US  
US

---

### (54) INKJET INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve image quality of an inkjet printed image.

SOLUTION: The inkjet ink composition comprises water, pigment, polymer, and natural or synthetic smectite clay mineral, wherein the polymer is polyester ionomer, polyurethane or water-reducible addition polymer.

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190032

(P2004-190032A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C09D 11/10

C09D 11/10

2C056

B41J 2/01

B41M 5/00

E

2H086

B41M 5/00

B41J 3/04

I O I Y

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2003-409149 (P2003-409149)  
 (22) 出願日 平成15年12月8日(2003.12.8)  
 (31) 優先権主張番号 10/313570  
 (32) 優先日 平成14年12月6日(2002.12.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 10/313368  
 (32) 優先日 平成14年12月6日(2002.12.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 5900009846  
 イーストマン コダック カンパニー  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650  
 , ロチェスター, ステイト ストリート 3  
 43  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 習次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インクジェット印刷画像の画像品質を向上させること。

【解決手段】 水、顔料、ポリマー、及び天然又は合成スメクタイト粘土鉱物を含んでなるインクジェットインク組成物。前記ポリマーが、ポリエステルアイオノマー、ポリウレタン、又は水で希釈可能な付加ポリマーである組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水、顔料、ポリマー、及び天然又は合成スメクタイト粘土鉱物を含んでなるインクジェットインク組成物。

## 【請求項2】

前記ポリマーが、ポリエステルアイオノマー、ポリウレタン、又は水で希釈可能な付加ポリマーである請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、印刷された要素の画像品質を改善するインクジェット顔料インク用の添加剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット印刷は、デジタル信号にตอบสนองして基材（紙、透明フィルム、布帛等）の上にインク滴を付着させることにより画像を生じさせるノンインパクト法である。インクジェットプリンターは、工業用ラベリングから少量印刷ないしは卓上文書及びビクトリアル画像形成にわたるマーケットで広範な用途が見いだされている。インクジェット印刷によりフルカラープリントを生成させるために、少なくともシアンインク、マゼンタインク及びイエローインクを含むインクセットが通常利用される。さらに、テキスト及び暗い色の印刷を向上させるためにブラックインクが往々にして加えられる。所定のインクセットを用いて生成させることのできる色の範囲は、そのインクセットの色域を決める。高品質な写真のようにリアルな描写の画像をインクジェット印刷により生成させる場合、広い色域を有するインクセットが好ましい。インクジェットプリンターで使用されるインクは概して染料系又は顔料系に分類される。

## 【0003】

染料は、キャリアーによって分子状に分散又は溶媒和される着色剤である。キャリアーは、室温において液体であっても固体であってもよい。一般的に使用されるキャリアーは、水、又は水と有機補助溶剤との混合物である。各々の個々の染料分子は、キャリアー媒体の分子によって取り囲まれる。染料系インクにおいては、顕微鏡下で観察される粒子はない。最近、染料系インクジェットインクの技術分野において多くの進歩があったけれども、そのようなインクには、普通紙上での光学濃度が低く、また、インクジェット多孔質光沢受容体上での耐光堅牢性が不十分である等の欠点が未だにある。顔料系インクにおいては、着色剤は、ばらばらの粒子として存在する。これらの顔料粒子は、通常は、顔料粒子が凝集して沈降しないように保つことに役立つ分散剤又は安定剤として知られている添加剤で処理される。インクジェット用途のために10nm〜200nmの望ましいサイズの顔料粒子を得るために、ミリング（milling）プロセスが往々にして使用される。水系顔料インクは、ミリング及び分散プロセスにより連続水相中に顔料を含めることにより調製される。顔料インクは、ミリングプロセスの間、水溶性、水で希釈可能な又は水分散性の分散剤を顔料スラリー中に必要とする。そのような分散剤は、コロイド状の安定な混合物、及びプリントヘッドノズルを目詰まりさせることなく確実に「吐出」させることのできるインクを生じさせるのに必要である。分散剤は、上記機能を発揮する高分子のものであっても非高分子のものであってもよい。そのような高分子分散剤は、ブロックコポリマー又はランダムポリマーであることができる。

## 【0004】

顔料系インクは、染料系インクと比較した場合に、耐光堅牢性等の良好な画像安定性を一般的に有する。しかしながら、光沢面を有する記録要素上に顔料系インクを印刷する場合に、画像形成領域のインクは受容体の表面にとどまる傾向がある。顔料粒子と受容体表面の間の不十分な乾燥及び湿潤付着性のために、光沢のある受容体上に顔料系インクを印刷することにより生成する画像は容易に汚れる。これらの引掻き及び汚れ（smudge）は

、高光沢レベルの受容体の場合に、より目に見える。

#### 【0005】

光沢のある受容体上に耐摩擦性及び耐汚染性を有する顔料インクにより生成された画像を得るために、ポリマー添加剤が往々にして使用される。しかしながら、十分な印刷耐久性を得るために顔料インクに高レベルのポリマーが使用されると、高度にインクが付着した領域に印刷欠陥が観察される。ポリマー添加剤を使用する代わりとなる方法は、ポリマーを顔料により密に結合させるか又は顔料をポリマー材料でカプセル化するというものである。

#### 【0006】

以下の用語は、本明細書で使用したときはいつでも、以下の意味を有する。

「カプセル化された」とは、ポリマーの物理的層が顔料粒子と結合しており、複合材料着色剤ポリマー粒子を生じていることを意味する。この結合は、吸着によりのものであっても物理的結合によるものであってもよい。カプセル化された顔料は、現場 (in situ) 重合法又は重合法により製造できる。

#### 【0007】

複合材料着色剤ポリマー粒子の現場製造の一例は、米国特許出願第09/822,096号 (Wangら) 明細書に開示されている。この方法では、複合材料着色剤粒子のポリマー相を形成するために使用されるモノマー混合物を導入する前に、付加重合開始剤の一部を水性着色剤混合物に加える。この水性着色剤混合物は、複合材料粒子の着色剤相を形成するために使用されるサブミクロンの着色剤粒子を含む。着色剤相とポリマー相は基本的に不混和性である。しかしながら、着色剤相とポリマー相の間には界面が存在する。そのような着色剤粒子の別の製造方法は、粒子表面に官能基を結合させ、次いで乳化重合を行うというものである。

#### 【0008】

物理的混合により形成される複合材料着色剤ポリマー粒子の一例は、次の通りである。水溶性の、水で希釈可能な又は水分散性のポリマーを、顔料調製のミリング工程において加えることができる。それらのポリマーを、ミリング工程において他の分散剤の代わりに又は他の分散剤に加えて使用することができる。ポリマーは、顔料の表面に吸着して、顔料を有効にカプセル化する。

#### 【0009】

これらのカプセル化工程で生じる又は使用されるポリマーの組成は、インク配合物の分散性及び耐久性の要件に応じて調整することができる。顔料粒子との密な結合の結果、印刷耐久性を達成するのに必要とされるカプセル化用のポリマーはより少なくなる。しかしながら、ポリマー添加剤を使用した場合と同様に、高度にインクが付着した領域で印刷欠陥が観察される。カプセル化された顔料を含む印刷されたインクの場合に観察される欠陥は、ポリマー添加剤のみを使用したインクの場合ほどひどくない。これは、印刷耐久性を達成するために必要なポリマーをカプセル化するレベルがより低いことによるものであると考えられる。しかしながら、さらなるポリマー添加剤を使用してもよい。欠陥は受容体によるインクの吸収が遅いことに起因するため、受容体表面方向でのインクの流れは濃度のばらつきを生じる。この問題に対する一般的な解決法は、印刷速度を遅くするか、インクに使用されるポリマーのレベルを減らすというものである。これらの解決法は、生産性又は印刷耐久性のどちらかを犠牲にするものである。

#### 【0010】

米国特許第5,651,813号明細書には、典型的なインクジェット顔料インクが開示されている。しかしながら、顔料がインクジェット受容体要素の表面に残留する傾向があり、非多孔質光沢受容体を使用した場合には不十分な乾燥特性をもたらす、そして多孔質光沢受容体を使用した場合には不十分な耐摩擦性をもたらすという点で、このインクの使用には問題がある。

米国特許第6,030,438号及び第6,030,429号明細書には、顔料インクの添加剤として膨潤性粘土を使用すること、及び乾燥時間を改善するインクジェット印刷

10

20

30

40

50

方法が教示されている。しかしながら、それらのインクを多孔質光沢受容体上に印刷することにより生じる印刷物は摩擦又は汚れに対する耐久性を持たない。

2001年3月30日に出版されたWangらの米国特許出願公開2003/018344号明細書、米国特許第5,852,073号明細書、米国特許第5,989,453号明細書、欧州特許第1006161号明細書、欧州特許第1077238号明細書、及び欧州特許第400999号明細書には、様々な現場重合法により製造された複合材料着色剤のインクジェットインクにおける使用が開示されている。米国特許第6,074,467号明細書、欧州特許第1153992号明細書及び国際公開第96/28518号明細書には、物理的混合法又はミリング法により製造された複合材料着色剤のインクジェットインクにおける使用が開示されている。米国特許第5,716,436号明細書、英国特許第2,351,292号明細書、特開2000-290553号公報及び特開2001-294789号公報には、水分散性ポリマーのインクジェットインクにおける使用が開示されている。これらの顔料とポリマーの組み合わせを顔料含有インクジェットインクで使った場合には、印刷画像は、摩擦耐久性又は耐汚染性の点で改善される。しかしながら、多孔質光沢受容体上に高速印刷することを試みた場合には画像欠陥が観察された。

【0011】

【特許文献1】米国特許第4,156,616号明細書

【特許文献2】米国特許第4,335,029号明細書

【特許文献3】米国特許第5,026,427号明細書

【特許文献4】米国特許第5,086,698号明細書

【特許文献5】米国特許第5,141,556号明細書

【特許文献6】米国特許第5,160,370号明細書

【特許文献7】米国特許第5,169,436号明細書

【特許文献8】米国特許第5,279,654号明細書

【特許文献9】米国特許第5,324,349号明細書

【特許文献10】米国特許第5,651,813号明細書

【特許文献11】米国特許第5,670,139号明細書

【特許文献12】米国特許第5,679,138号明細書

【特許文献13】米国特許第5,716,436号明細書

【特許文献14】米国特許第5,837,045号明細書

【特許文献15】米国特許第5,891,611号明細書

【特許文献16】米国特許第5,922,118号明細書

【特許文献17】米国特許第6,030,438号明細書

【特許文献18】米国特許第6,152,999号明細書

【特許文献19】米国特許第6,210,474 B1号明細書

【特許文献20】米国特許第6,475,602 B1号明細書

【特許文献21】米国特許第6,492,006 B1号明細書

【特許文献22】米国特許第6,497,941 B1号明細書

【特許文献23】米国特許第6,503,607 B1号明細書

【特許文献24】米国特許第2002/0096089号明細書

【特許文献25】欧州特許出願第1134261 A1号

【特許文献26】英国特許出願公開第2351292 A号

【特許文献27】特願2000-290533

【特許文献28】特願2001-294789

【非特許文献1】"Aqueous Polyurethane Dispersions", B.K. Kim, Colloid & Polymer Science, Vol. 274, No. 7 (1996) 599-611 Steinopff Verlag 1996

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の1つの目的は、顔料インクの高速印刷を可能にして、耐摩擦性及び耐汚染性を

10

20

30

40

50

有する画像を、望ましくない画像欠陥を生じずに光沢受容体上に生じるインクジェットインクを提供することである。

【0013】

本発明のもう1つの目的は、受容体、特に多孔質光沢受容体上に印刷された場合に高速印刷を可能にし、耐久性があり、欠陥のない画像を生じるインクジェット用の顔料インクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

ポリマー-顔料複合材料着色剤粒子、バインダー及びスメクタイト粘土鉱物を含む水性インク配合物は、写真グレードの多孔質光沢受容体及びコート紙上に印刷された場合に凝集の発生を減少を示す。全ての実施例で耐久性は維持又は改善された。スメクタイト粘土粒子は、目下研究中のスメクタイト粘土粒子は0.2~3.0nm×10~150nmの寸法を有し、10~150の範囲内のアスペクト比を有する。これら及び他の目的は、40.0~95.0質量%の水、0.1~20.0質量%の顔料、0.01~10.0質量%のスメクタイト粘土鉱物、5.0~50.0質量%の水混和性補助剤、及び0.1~10.0質量%のポリマーバインダーを含む本発明によって達成される。

【0015】

本発明に従って使用されるスメクタイトインク添加剤は、多孔質光沢受容体でのインクジェット用顔料インクの乾燥時間及び画像品質の向上に非常に有効である。このインク添加剤は、様々なインクにも使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の複合材料着色剤ポリマー粒子は、先に引用した、2001年3月30日に出願されたWangらの米国特許出願公開2003/0183444号明細書(題「Process For Making Composite Colorant Particles」)に開示されている方法により製造できる。この特許出願明細書の開示は、引用によりここに含まれていることにする。そのような着色剤粒子の別の製造方法は、粒子表面に官能基を結合させ、次に乳化重合させるといふものである。

【0017】

この特許出願明細書に開示されている方法では、複合材料着色剤粒子のポリマー相を形成するために使用されるモノマー混合物を導入する前に、付加重合開始剤の一部を水性着色剤混合物に加える。この水性着色剤混合物は、複合材料粒子の着色剤相を形成するために使用されるサブミクロンの着色剤粒子を含む。着色剤相とポリマー相は基本的に不混和性である。しかしながら、着色剤相とポリマー相の間には界面が存在する。

【0018】

その方法の好ましい態様において、使用することのできるエチレン不飽和モノマーは、下記a)及びb)のモノマーから成る:

a) イオン電荷基を持たず、付加重合して実質的に水不溶性のホモポリマーを形成することのできるエチレン不飽和モノマー; 及び

b) 付加重合して実質的に水溶性のホモポリマーを形成することのできる別のエチレン不飽和モノマー。

【0019】

上記方法では、モノマー混合物が着色剤混合物に連続的に添加される。添加時間は使用されるモノマーのタイプ及び反応温度に依存する。添加時間は、反応性が高いモノマーの場合及び高い反応温度では短くすることができる。低い反応温度で低反応性のモノマーの場合には、モノマー添加時間が短いと、着色剤相を基本的に含まない二次的なポリマー粒子を形成しうるフリーなモノマーで系がいっぱいになる。添加時間が長いと、モノマー欠乏条件下で重合が起こり、ほとんど全てのモノマーが着色剤粒子により消費される。

【0020】

上記方法によると、付加重合開始剤によりフリーラジカルを形成させる好ましい手法は

10

20

30

40

50

熱を使用することによるものである。使用される開始剤のタイプに応じて、反応温度を30℃から90℃までで様々に変えることができる。反応温度は少なくとも40℃であることが好ましく、反応温度が少なくとも50℃であることが非常に好ましい。遊離モノマーが存在しないように、通常、反応は、モノマー添加後に長時間続けられる。また、反応転化率を高めるために反応の最終段階でモノマーを加えて捕捉してもよい。

【0021】

本発明において使用するために、様々な有機顔料及び無機顔料を、単独で又は組み合わせたものを選択することができる。本発明で使用することができる着色剤粒子としては、例えば、米国特許第5,026,427号、第5,086,698号、第5,141,556号、第5,160,370号及び第5,169,436号明細書（これらの開示は、引用により本明細書に含まれていることにする）に開示されているような顔料が挙げられる。顔料の的確な選択は、個々の用途並びに色再現及び画像安定性等の要求性能に依存する。本発明での使用に適する顔料としては、例えば、アゾ顔料、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、アゾ顔料レーキ、β-ナフトール顔料、ナフトールAS顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ジスアゾ縮合顔料、金属錯体顔料、イソインドリノン及びイソインドリン顔料、多環式顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ペリレン及びペリロン顔料、チオインジゴ顔料、アントラピリミドン顔料、フラバントロン顔料、アントラントロン顔料、ジオキサジン顔料、トリアリールカルボニウム顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、二酸化チタン、酸化鉄、及びカーボンブラックが挙げられる。使用できる顔料の代表例としては、カラーインデックス（C. I.）ピグメント・イエロー1, 2, 3, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 62, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 90, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 116, 117, 120, 121, 123, 124, 126, 127, 128, 129, 130, 133, 136, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 187, 188, 190, 191, 192, 193及び194; C. I. ピグメント・オレンジ1, 2, 5, 6, 13, 15, 16, 17; 1, 19, 22, 24, 31, 34, 36, 38, 40, 43, 44, 46, 48, 49, 51, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68及び69; C. I. ピグメント・レッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 31, 32, 38, 48; 1, 48; 2, 48; 3, 48; 4, 49; 1, 49; 2, 49; 3, 50; 1, 51, 52; 1, 52; 2, 53; 1, 57; 1, 60; 1, 63; 1, 66, 67, 68, 81, 95, 112, 114, 119, 122, 136, 144, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 164, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 192, 194, 200, 202, 204, 206, 207, 210, 211, 212, 213, 214, 216, 220, 222, 237, 238, 239, 240, 242, 243, 245, 247, 248, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 258, 261及び264; C. I. ピグメント・バイオレット1, 2, 3, 5; 1, 13, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44及び50; C. I. ピグメント・ブルー1, 2, 9, 10, 14, 15; 1, 15; 2, 15; 3, 15; 4, 15; 6, 15, 16, 18, 19, 24; 1, 25, 56, 60, 61, 62, 63, 64及び66; C. I. ピグメント・グリーン1, 2, 4, 7, 8, 10, 36及び45; C. I. ピグメント・ブラック1, 7, 20, 31及び32; 並びにC. I. ピグメント・ブラウン1, 5, 22, 23, 25, 38, 41及び42が挙げられる。本発明の好ましい態様において、顔料セットは、シアンピグメント、C. I. ピグメント・ブルー15; 3; キナクリドンマゼンタ、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・イエロー155、及びC. I. ピ

10

20

30

40

50

グメント・ブラック7である。

#### 【0022】

着色剤は、ポリマー内にカプセル化しても、カプセル化せずに使用しても良い。本発明の1つの態様において、顔料は、150nm以下の顔料粒子を少なくとも50質量%有し、より好ましい顔料は、100nm以下の顔料粒子を少なくとも50質量%有し、よりいっそう好ましい顔料は、50nm以下の顔料粒子を少なくとも50質量%有する。本発明の非常に好ましい態様において、前記顔料は、100nm以下の顔料粒子を少なくとも90質量%を有する。

#### 【0023】

有機顔料の場合、インクは、たいていのインクジェット用途に対して、全インク組成物の約20質量%以下の顔料を含むことができるが、一般的には、0.2~15質量%の範囲内であり、好ましくは0.5~10質量%の範囲内である。無機顔料が選択される場合、そのインクは、有機顔料を使用する同等なインクの場合よりも高い質量百分率の顔料を含む傾向があり、場合によっては約75質量%程度の高い割合になることがある。なぜなら、無機顔料は、一般的に、有機顔料よりも大きい比重を有するからである。

#### 【0024】

水性キャリア媒体は、水又は水と少なくとも1種の水混和性補助溶剤との混合物である。好適な混合物の選択は、個々の用途（例えば所望の表面張力及び粘度、選ばれた顔料、顔料が加えられたインクジェットインクの乾燥時間、並びにインクが印刷される紙のタイプ）に依存する。選ぶことができる保湿剤の代表例としては、（1）アルコール（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、フルフリルアルコール、及びテトラヒドロフルフリルアルコール）、（2）ケトン又はケトアルコール（例えばアセトン、メチルエチルケトン及びジアセトンアルコール）、（3）エーテル（例えばテトラヒドロフラン及びジオキサン）、（4）エステル（例えば、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート）、（5）多価アルコール（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、及びチオグリコール）、（6）アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノ-又はジ-エーテル（例えばエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、プロピレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ポリ（エチレングリコール）ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、及びジエチレングリコールジ-メチル（又は-エチル）エーテル）、（7）窒素含有環式化合物（例えばピリジン、N-メチル-2-ピリリドン、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）、並びに（8）硫黄含有化合物（例えばジメチルスルホキシド、2,2'-チオジエタノール、及びテトラメチレンスルホン）が挙げられる。本発明の好ましい態様において、前記保湿剤は、多価アルコールである。使用される保湿剤の量は、インク的全質量を基準にして1~50質量%、好ましくは5~40質量%の範囲内である。

#### 【0025】

本発明の着色剤粒子は、水溶性又は水不溶性染料を使用することができる。使用できる水溶性染料の例としては、スルホネート染料及びカルボキシレート染料、特に、インクジェット印刷に通常使用されているものが挙げられる。具体例としては、スルホローダミンB（スルホネート）、アシド・ブルー（Acid Blue）113（スルホネート）、アシド・ブルー29（スルホネート）、アシド・レッド（Acid Red）4（スルホネート）、ローズ・ベンガル（Rose Bengal）（カルボキシレート）、アシド・イエロー（Acid Yellow）17（スルホネート）、アシド・イエロー29（スルホネート）、アシド・イエロー42（スルホネート）、アクリジン・イエロー（Acridine Yellow）G（スルホネート）、ニト

10

20

30

40

50



ロ・ブルー (Nitro Blue) 塩化テトラゾリウム-水和物又はニトロ (Nitro) B T、ローダミン (Rhodamine) 6 G、ローダミン 1 2 3、ローダミン B、ローダミン B イソシアネート、サフランニン (Safranin) O、アズール (Azure) B、アズール B イオシネート (Eosinate)、ベーシック・ブルー (Basic Blue) 4 7、ベーシック・ブルー 6 6、チオフラシン (Thioflavin) T (Basic Yellow 1)、及びオーラミン (Auramine) O (Basic Yellow 2) が挙げられる。これらは全て Aldrich Chemical Company から入手できる。使用するこのことができる水不溶性染料の例としては、アゾ染料、キサンテン染料、メチン染料、ポリメチン染料及びアントラキノン染料が挙げられる。水不溶性染料の具体例としては、Ciba-Geigy Orasol Blue GN、Ciba-Geigy Orasol Pink、及び Ciba-Geigy Orasol Yellow が挙げられる。

10

#### 【0026】

本発明において有用な複合材料着色剤粒子は、いずれの粒子サイズを有してもよく、例えばプリントヘッドを通じて吐出させることのできる粒子サイズを有する。好ましくは、複合材料着色剤粒子は 200 nm 未満の平均粒子サイズを有し、より好ましくは、複合材料着色剤粒子は 80 nm 未満の平均粒子サイズを有する。

#### 【0027】

水性媒体中の着色剤粒子の懸濁液を形成するために、当該技術分野で知られている様々な方法を本発明において使用できる。サスペンションは、主に、カーボンブラック粒子、分散剤/界面活性剤、及び水から成る。分散剤は、非イオン系、陰イオン系、陽イオン系、及び/又はポリマーであることができ、着色剤粒子の 50% 程度の高いレベルで使用できる。

20

#### 【0028】

本発明において有用な着色剤粒子は、当該技術分野で知られている様々な方法により形成できる。例えば、着色剤粒子は、乾燥した顔料を粉砕し、分級し、或いは染料を含む容器をスプレー乾燥し、続いて得られた粒子を分散剤を使用して水に再分散させることによって調製できる。本発明において有用な着色剤粒子は、染料を例えば水不混和性溶剤に注意溶解させ、その溶液を微細な液滴として水溶液中に分散させ、そして蒸発又は他の好適な方法により溶剤を除去することを含む懸濁法によって調製することができる。着色剤粒子は、顔料材料を水中で分散剤の存在下に所望の粒子サイズに機械的に磨砕することにより調製できる。

30

#### 【0029】

上記方法で有用な付加重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス (4-シアノ/吉草酸) 及びジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ及びアジオ化合物、若しくは過酸化ブチル、過酸化プロピル、過酸化ブチリル、過酸化ベンゾイルイソブチリル及び過酸化ベンゾイル等の過酸化化合物、若しくは水溶性開始剤、例えば過硫酸ナトリウム及び過硫酸カリウム、又は任意の酸化還元開始剤が挙げられる。開始剤は、全モノマーの質量を基準として 0.2 質量% から 3 又は 4 質量% 又はそれ以上の量で使用できる。通常、開始剤濃度が高いほど、最終的なポリマーの分子量がより小さくなる。一般的に、着色剤は有機顔料であるため、油溶性開始剤又は水溶性開始剤を使用すると、良好な結果が得られる。着色剤が無機顔料、例えばカーボンブラックである場合、水溶性開始剤を使用して良好な結果が得られる。

40

#### 【0030】

上記の方法で使用できる界面活性剤としては、例えば、サルフェート、スルホネート、カチオン化合物、反応性界面活性剤、両性化合物、及び高分子保護コロイドが挙げられる。

50

。具体例は、“McCutcheon’s Emulsifiers and Detergents: 1995, North American Editor”に記載されている。形成されるポリマーの特性を調節するために、ブチルメルカプタン等の連鎖移動剤も使用できる。

# 【0031】

上記の方法で使用できるエチレン系不飽和モノマーとしては、例えば、以下のモノマー及びそれらの混合物が挙げられる：アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、ヒドロキシヘキシルメタクリレート、ヒドロキシオクタデシルアクリレート、ヒドロキシオクタデシルメタクリレート、ヒドロキシラウリルメタクリレート、ヒドロキシラウリルアクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルメタクリレート、6-フェニルヘキシルアクリレート、6-フェニルヘキシルメタクリレート、フェニルラウリルアクリレート、フェニルラウリルメタクリレート、3-ニトロフェニル-6-ヘキシルメタクリレート、3-ニトロフェニル-18-オクタデシルアクリレート、エチレングリコールジシクロペンチルエーテルアクリレート、ビニルエーテルケトン、ビニルプロピルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルオクチルケトン、ビニルブチルケトン、シクロヘキシルアクリレート、3-メタクリロキシプロピル-ジメチルメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル-メチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル-ベンタメチルジシロキサン、3-メタクリロキシプロピルトリメチルシリルシラン、3-メタクリロキシプロピル-ジメチルメトキシシラン、アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリフルオロメチルスチレン、トリフルオロメチルアクリレート、トリフルオロメチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘptaフルオロブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、N, N-ジヘキシルアクリルアミド、N, N-ジオクチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、ペリジノ-N-エチルアクリレート、ビニルプロピオネート、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルブチルエーテル、及びビニルプロピルエーテルエチレン、スチレン、ビニルカルバゾール、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、メチルスチレン、ビニルピフェニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルプロピレン、2-メチル-2-ビニルオキシシラン、ビニルピリジン、アミノエチルメタクリレート、アミノエチルフェニルアクリレート、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ビニル-フタルイミド、及びN-ビニルマレイミドポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリビニルアルコール、ビニルピロリドン、ビニル4-メチルピロリドン、ビニル4-フェニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニル4-メチルイミダゾール、ビニル4-フェニルイミダゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アリールオキシジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アリールオキシビピリジン、及びN, N-ジメチルアクリルアミドアクリル酸、メタクリル酸、クロロメタクリル酸、マレイン酸、アリルアミン、N, N-ジエチルアリルアミン、ビニルスルホンアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリルアミドプロパントリエチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロパントリエチルアン

10

20

30

40

50

モニウムクロリド、ビニルビリジン塩酸塩、ビニルホスホン酸ナトリウム及び１－メチルビニルホスホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、１－メチルビニルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム、メタクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム、及びビニルモノホスホン酸ナトリウム、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ブテンリアクリレート、ウンデセニルアクリレート、ウンデセニルメタクリレート、ビニルアクリレート、及びビニルメタクリレート；ジエン類、例えばブタジエン及びイソプレン；飽和グリコール又はジオールと不飽和モノカルボン酸のエステル、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブタンジオールジメタクリレート、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、並びに多官能性芳香族化合物、例えばジビニルベンゼン等。

#### 【００３２】

先に示したように、「複合材料」とは、上記の方法により製造される着色剤粒子が少なくとも２つの物理的相を含んでなることを意味する。相ドメインは、互いに分離していないため、それらの間に結合又は界面が存在する。

#### 【００３３】

本発明においてポリマー顔料複合材料着色剤粒子として使用されるポリマーは、物理的混合又はミリングを通じて形成され、概して、水溶性、水で希釈可能又は水分散性である。

#### 【００３４】

本発明において使用されるポリマーは、概して、水溶性、水で希釈可能又は水分散性である。本発明のポリマーは、バインダー、分散剤、又はポリマー顔料複合材料として機能することができる。これらのポリマーは、水で希釈可能な付加ポリマー、ポリウレタン、又はポリエステルアイオノマーの３つの部類のいずれかに属することができる。

#### 【００３５】

「水で希釈可能なポリマー（water-reducible）」とは、親水性基を有し、塩基の添加により親水性基がイオン化されるまで水溶性でないポリマーを意味する。最も一般的に使用される親水性基はカルボン酸であるが、スルホン酸、リン酸等の他の親水性基がポリマー中に組み込まれていてもよい。ポリマーを中和するために使用される塩基は、無機塩基、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム若しくは水酸化リチウム、又は有機アミン、例えば２－（ジメチルアミノ）エタノール、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、２－アミノメチル－１－プロパノール、及びＮ－エチルモルホリンであることができる。使用される塩基の量は、望ましい粘度、プリントヘッドからの吐出性及び印刷耐久性、及び本発明のインクにより与えられる他の特性に応じて、ポリマー中の酸基を基準として３０～１０５モル％であることができる。ポリマー上の酸基の７５～１００％の好ましいレベルがアルカリ金属水酸化物により中和される。

#### 【００３６】

本発明において使用される水分散性付加ポリマーは、水系媒体中に安定化できる任意の組成を有する概して疎水性のポリマーである。

#### 【００３７】

好ましいポリマーの第１の部類としては、アリル化合物、アリルエステル、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニル複素環式化合物、スチレン又はスチレン誘導体、オレフィン及びハロゲン化オレフィン、イタコン酸及びそのエステル、クロトン酸及びそのエステル、不飽和ニトリル、アクリル酸又はメタクリル酸及びそれらのエステル、ビニルアルコール、アクリルアミド及びメタクリルアミド、ビニルケトン、並びに多官能性モノマーからなる群から選ばれるビニルモノマーのフリーラジカル重合により製造される付加ポリマーが挙げられる。さらに、ビニルエーテル、スチレン及びスチレン誘導体、オレフィン及びハロゲン化オレフィン、イタコン酸及びそのエステル、並びにアクリル酸及びメタクリル酸及びそれらのエステルからなる群から選ばれるモノマーの付加ポリマーが好ましい。

## 【0038】

付加ポリマーに好適なモノマーは当該技術分野で周知であり、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 $n$ -オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、 $t$ -ブチルスチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、イソプレン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロロメタクリル酸、マレイン酸、アリルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアリルアミン、ビニルスルホンアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸アンモニウム、アクリルアミドプロパン-トリエチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミドプロパン-トリエチルアンモニウムクロライド、ビニルピリジン塩酸塩、ビニルホスホン酸ナトリウム及び1-メチルビニルホスホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、1-メチルビニルスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム又はスチレンスルホン酸ナトリウム、並びにこれらのモノマーの様々な組み合わせの混合物である。

10

## 【0039】

本発明の好ましい態様において、付加ポリマー用のモノマーは、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン又はスチレン誘導体である。本発明の別の好ましい態様において、付加ポリマーは、 $-40 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 180^\circ\text{C}$ の $T_g$ を有する。本発明のさらに別の好ましい態様において、付加ポリマーの質量平均分子量は、 $2,000 \sim 100,000$ 、好ましくは $4,000 \sim 40,000$ であり、酸価は $50 \sim 400$ 、好ましくは $100 \sim 300$ である。酸価は、滴定により求められ、 $1\text{g}$ のポリマー固形分を中和するのに必要な $\text{KOH}$ の $\text{mg}$ 数として定義される。

20

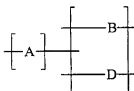
## 【0040】

本発明において使用される水分散性ポリマーラテックスの第2の部類は水分散性ポリエステルであることができる。本発明において使用される水分散性ポリエステルアイオノマーポリマーは下記一般式：

## 【0041】

## 【化1】

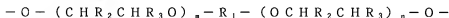
30



## 【0042】

〔式中、Aは、合計して反復単位の100モル%を構成する1つ以上のジオール成分の残基であって、下記構造式：

40



(式中、 $m$ 及び $n$ は独立に $0 \sim 4$ の整数を表し； $R_1$ は、 $S$ 、炭素原子数 $1 \sim 16$ のアルキレン基、炭素原子数 $5 \sim 20$ のシクロアルキレン基、炭素原子数 $8 \sim 20$ のシクロビスアルキレン基、炭素原子数 $7 \sim 16$ のビーもしくはトリ-シクロアルキレン基、炭素原子数 $9 \sim 18$ のビーもしくはトリ-シクロビスアルキレン基、炭素原子数 $8 \sim 20$ のアレーンビスアルキレン基、又は炭素原子数 $6 \sim 12$ のアレーン基、カルビノール末端ポリジメチルシロキサンセグメントを表し； $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に、 $H$ 、炭素原子数 $1 \sim 6$ の置換もしくは未置換アルキル基、又は炭素原子数 $6 \sim 12$ の置換もしくは未置換アリ

50

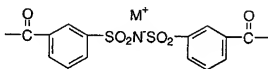
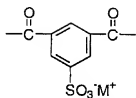
ール基を表す)により表され;

【0043】

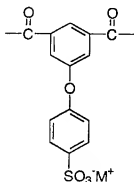
Bは、反復単位の8～50モル%を構成する二酸成分の残基であって、下記構造式:

【0044】

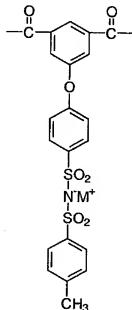
【化2】



10



又は



20

30

【0045】

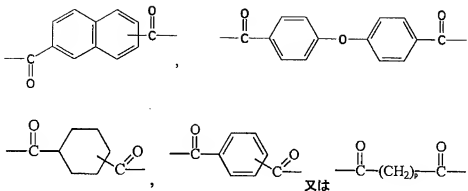
(これらの式中、M<sup>+</sup>は、アルカリ金属、例えばLi、Na及びK;アンモニウム基、例えばアンモニウム、メチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、アリールトリアルキルアンモニウム等;ホスホニウム基、例えばトリフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム;複素芳香族アンモニウム基、例えばピリジニウム、イミダゾリウム及びN-メチルアンモニウム;スルホニウム基;グアニジニウム基;アミジニウム基等を表す)のうちの1つ以上により表され;

40

Dは反復単位の50～92モル%を構成する二酸成分の残基であって、下記構造式:

【0046】

## 【化 3】



10

【0047】

(式中、pは2～12の整数を表す)のうちの1つ以上により表される。  
により表される

【0048】

上記式中のAを表す幾つかの典型的なジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジエタノール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、trans-1,4-シクロヘキサジオール、ドデカンジオール、cis-exo-2,3-ノルボルナジオール、5-ノルボルネン-2,2-ジメタノール、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチルエタノール)、MW=1000のカルピノール末端ポリジメチルシロキサン〔DMS-C15(Gelest Inc.)〕等が挙げられる。

20

【0049】

本発明において有用な水分散性ポリエステル例としては、Eastman AQ(商標)ポリエステル(Eastman Chemical Company)製品群が挙げられる。Eastman Polyester AQ 29、Eastman Polyester AQ 38及びEastman Polyester AQ 55は、それぞれ異なる量のイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、ジエチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノールを含んで成る。これらのアモルファス熱可塑性イオン性ポリエステルは、高温低圧での溶融相縮合重合により製造され、溶融生成物は押出されて小さなペレットとなる。この固体ポリマーは、最低限の撹拌で70℃の水に容易に分散し、界面活性剤や溶剤の添加なしに半透明の低粘度分散体を生じる。イオン性モノマー、すなわちスルホイソフタル酸の量を変えることによって、粒子サイズを制御することができる。その粒子サイズは0.02～0.1μmである。

30

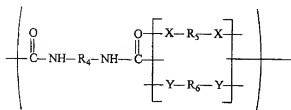
【0050】

本発明において使用できる第3の部類のポリマーとしては、水分散性ポリウレタンが挙げられる。好ましい態様において、ポリウレタンは、下記一般式により表される。

40

【0051】

## 【化 4】



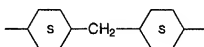
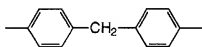
10

## 【0052】

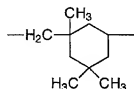
この式中、 $R_4$  は、ジイソシアネートの重合生成物である単量体単位の中心部分であり、2の原子価を有する炭化水素基であることが好ましく、置換又は非置換の脂環式、脂肪族又は芳香族基を含むことがより好ましく、下記構造式：

## 【0053】

## 【化 5】



20



30

## 【0054】

うちの1つ以上により好ましくは表され、 $R_5$  は、ジアミン、ジオール又はポリオールの重合生成物である単量体単位の中心部分を表し、X及びYは同じであっても異なってもよく、-O-又は-N-原子である。

## 【0055】

本発明において好適な周知のジアミン連鎖延長剤としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、3, 3'-ジニトロベンジデン、エチレンメチレンビス(2-クロロアニリン)、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニルジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミンとアクリレート若しくはその加水分解生成物との付加物、ヒドラジン、及び置換ヒドラジンが挙げられる。本発明において好適な周知のジオール連鎖延長剤としては、グリコール類、例えばエチレングリコール、プロピレン-1, 2-グリコール、プロピレン-1, 3-グリコール、ジエチレングリコール、ブタン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、オクタン-1, 8-ジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、又は様々な異性体ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン類が挙げられる。

40

## 【0056】

50

本発明において有用な好適な周知のポリオール連鎖延長剤としては、a) コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のジカルボン酸のエステル化により得られるジヒドロキシポリエステル；b) ポリラクトン、例えばε-カプロラクトンと上記ジオールのうちの1種とのポリマー；及び、c) 例えば、上記ジオールのうちの1種とジアリールカーボネート又はホスゲンとの反応により得られるポリカーボネート、が挙げられる。1種以上のジオール又はジアミン連鎖延長剤を使用できる。

#### 【0057】

R<sub>6</sub> は、リン酸、カルボン酸又はスルホン酸基（カルボン酸が好ましい）を含む単量体単位を中心部分であり、例えば、2'-ヒス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸及び4', 4'-ヒス（4-ヒドロキシフェニル）吉草酸のヒドロキシエチルエーテルである。重合に使用される酸モノマーの量は、ポリマーの全質量を基準として、少なくとも4%、より好ましくは5~40%である。酸は、無機又は有機塩基により塩に変換される。水性水酸化物、カリウム、ナトリウム、リチウム及びアンモニウムイオンが好ましい。これらの材料は、Dadiらの米国特許第4, 335, 029号（譲受人Witco Chemical Corporation（New York, NY））明細書及びAqueous Polyurethane Dispersions, B.K. Kim, Colloid & Polymer Science, Vol. 274, No. 7 (1996) 599-611, 版権Steinopff Verlag 1996に記載されているように調製することができる。さらに、本発明のポリウレタンは、-40~200℃、好ましくは20~180℃のT<sub>g</sub>と、2,000~200,000、好ましくは4,000~100,000の質量平均分子量を有し、酸含有モノマーの理論酸価は20~200、好ましくは20~160である。

#### 【0058】

本発明において使用されるポリマーは、インクジェットインクの全質量を基準として概して0.1質量%~20質量%、好ましくは0.1質量%~10質量%の量でインクジェットインク中に存在する。一般的に、濃縮されたミル粉砕物の形態の顔料系インクジェットインクを調製するのが望ましく、この濃縮されたミル粉砕物は、その後、インクジェット印刷システムで用いるのに適切な濃度に希釈される。この方法により、当該装置で多量の顔料系インクの調製が可能となる。ミル粉砕物を溶剤中で調製する場合、ミル粉砕物を水及び任意選択の他の溶剤で適切な濃度に希釈する。ミル粉砕物を水中で調製する場合、ミル粉砕物を追加の水又は水混和性溶剤で望ましい濃度に希釈する。ミル粉砕物の好ましい調製方法は、米国特許第5, 679, 138号、第5, 670, 139号及び第6, 152, 999号明細書（これらの開示は引用により本明細書に含まれていることにする）に開示されている。希釈によって、インクを、個々の用途に対して望ましい粘度、色、色相、飽和濃度及び印刷領域被覆量に調節する。

#### 【0059】

以下の用語は、本明細書で使ったときはいつでも、以下の意味を有する。

「膨潤性」とは、剥脱（exfoliation）の程度がゼロである完全にインターカレートされた層状物質、インターカレーションの程度がゼロである完全に剥脱した物質、及びインターカレートされ及び剥脱した層状物質（無秩序な層状物質を包含する）を記述するために用いる。

#### 【0060】

「インターカレーション」とは、層状物質の小板状体間に1つ以上の異物分子又は異物分子の一部が挿入することを意味し、米国特許第5, 891, 611号明細書（第5欄第10行~第7欄第23行）に示されているようにX線回折法によって通常検出される。

「剥脱（exfoliation）」又は「層間剥離（delamination）」とは、個々の小板が分離して、積層秩序のない無秩序な構造になることを意味する。

#### 【0061】

スメクタイト粘土鉱物は、層状物質、又はベントナイト石群鉱物のフィロシリケート類に分類される。スメクタイト粘土鉱物は膨潤性である。スメクタイト粘土鉱物は、任意の程度のインターカレーション又は剥脱を受けて、本発明の望ましい結果を与える。

10

20

30

40

50



## 【0062】

本発明に最も好適なスメクタイト類は高いアスペクト比を有する板状のものである。スメクタイトは、それらの8面体シートのタイプを基準として2つの亜群に分類される。2-8面体(dioctahedral)スメクタイト鉱物は、モンモリロナイト亜群に属する。3-8面体スメクタイト鉱物はサポナイト亜群に属する。モンモリロナイト亜群は、モンモリロナイト、ノントロナイト又はバイデライトを含む。サポナイト亜群は、ヘクトライト、サポナイト又はソーコナイトを含む。

## 【0063】

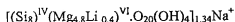
前述のスメクタイト類は天然物であっても合成物であってもよい。この違いは、粒度及び/又は付随する不純物レベルに影響を及ぼすであろう。典型的には、合成層状物質は、横方向寸法が小さく、従って小さいアスペクト比を有する。しかしながら、天然粘土と比較して、合成層状物質は、より純粋であり、より狭いサイズ分布を有するものであり、さらなる精製又は分離を必要としないであろう。本発明の場合、粘土粒子は0.2~3.0 nm×10~150 nmの寸法を有する。粘土粒子の好ましい寸法は0.2~2.0 nm×10~125 nmである。この層状物質の結果として得られるアスペクト比又は最小寸法に対する最大寸法の比は10~150である。粒子のサイズ及び形状に関する前述の限界は、他に悪影響を及ぼさずにインクの幾つかの特性を適切に改善するためのものである。例えば、大きな横方向寸法は、画像品質の向上にとって1つの望ましい基準であるアスペクト比の増大をもたらす。しかしながら、非常に大きな粒子は、曇りなどの光学欠陥をもたらすことがあり、印刷装置のオリフィスを目詰まりさせることがある。

## 【0064】

本発明の好ましい態様において、ラポナイトが使用される。別の好ましい態様において、ラポナイトは、下記式：

## 【0065】

## 【化6】



## 【0066】

により表されるLaponite (商標) RDS (Southern Clay Products) である。

## 【0067】

Laponiteは、天然スメクタイト粘土鉱物であるヘクトライトの構造及び化学組成の両方に非常によく似た合成低電荷粘土である。このタイプの粘土は、ケイ酸アルミニウムマグネシウムモンモリロナイトの3-8面体同族体であるが、相当量の8面体Li-Mg置換を含む。他の酸性化学種を基底面及び層間空間に吸着させることができる。しかしながら、天然鉱物とは違って、ラポナイトは非常に純粋で、金属及び他の不純物が少ない。ラポナイトの主な粒子は、およそ直径30 nm及び厚さ1 nmの円盤状である。

## 【0068】

本発明の別の好ましい態様において、スメクタイト粘土鉱物群の中で、クロイサイト(cloisite)が好ましい天然モンモリロナイト粘土である。ナトリウムクロイサイトを使用することが最も好ましく、特にNaCloisite (商標) 又はナノクレイ(Nanoclay)を使用することが好ましい。

## 【0069】

上記のように、本発明のインクジェットインク組成物は、天然又は合成スメクタイト粘土鉱物を0.01~10.0質量%の濃度で含む。天然又は合成スメクタイト粘土鉱物は、前記インクジェットインク組成物の0.02~5.0質量%の濃度で、より好ましくは0.05~3.0質量%の濃度で存在する。

## 【0070】

インクジェットインクを配合する際に、濃縮形態の複合材料着色剤粒子を調製することが望ましい。その濃縮物は、その後、インクジェット印刷システムでの使用に好適な濃度に希釈される。この方法は、当該装置で多量の顔料系インクの調製が可能となる。ミル粉砕物を溶剤中で調製する場合、ミル粉砕物を水及び任意選択の他の溶剤で適切な濃度に希釈する。ミル粉砕物を水中で調製する場合、ミル粉砕物を追加の水又は水混和性溶剤で望ましい濃度に希釈する。ミル粉砕物の好ましい調製方法は、米国特許第5,679,138号、第5,670,139号及び第6,152,999号明細書（これらの開示は引用により本明細書に含まれていることにする）に開示されている。希釈によって、インクを、個々の用途に対して望ましい粘度、色、色相、飽和濃度及び印刷領域被覆量に調節する。

#### 【0071】

水性キャリア媒体は、水又は水と少なくとも1種の水混和性補助溶剤との混合物である。好適な混合物の選択は、個々の用途（例えば所望の表面張力及び粘度、選ばれた顔料、顔料が加えられたインクジェットインクの乾燥時間、並びにインクが印刷される紙のタイプ）に依存する。選ぶことができる保湿剤の代表例としては、（1）アルコール（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、フルフリルアルコール、及びテトラヒドロフルフリルアルコール）、（2）ケトン又はケトアルコール（例えばアセトン、メチルエチルケトン及びジエタセンアルコール）、（3）エーテル（例えばテトラヒドロフラン及びジオキサン）、（4）エステル（例えば、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート）、（5）多価アルコール（例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、及びチオグリコール）、（6）アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノ-又はジ-エーテル（例えばエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ-ブチル（又は-エチル）エーテル、プロピレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、ポリ（エチレングリコール）ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル（又は-エチル）エーテル、及びジエチレングリコールジ-メチル（又は-エチル）エーテル）、（7）窒素含有環式化合物（例えばピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン）、並びに（8）硫黄含有化合物（例えばジメチルスルホキシド、2,2'-チオジエタノール、及びテトラメチレンスルホン）が挙げられる。本発明の好ましい態様において、前記保湿剤は多価アルコールである。使用される保湿剤の量は、インク的全質量を基準として約1~50質量%、好ましくは約5~40質量%の範囲内である。

#### 【0072】

吐出速度、液滴の分離長、液滴の大きさ、及び流れの安定性は、インクの表面張力及び粘度に大きく影響される。インクジェット印刷システムと共に使用するのに好適な顔料系インクジェットインクは、約 $2.0 \times 10^{-4}$ ~約 $6.0 \times 10^{-4}$  N/cm（約20~約60 dyne/cm）の範囲、より好ましくは $3.0 \times 10^{-4}$ ~約 $5.0 \times 10^{-4}$  N/cm（30~約50 dyne/cm）の範囲にある表面張力を有するべきである。水性インクにおける表面張力の制御は、少量の界面活性剤の添加によって達成される。使用されるべき界面活性剤の量は、単純な試行錯誤的な実験によって決定することができる。米国特許第5,324,349号、第4,156,616号及び第5,279,654号の各明細書において開示されているもの並びにインクジェットインク技術分野において知られている多くの他の界面活性剤の中から、アニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤を選ぶことができる。市販の界面活性剤としては、Air Products製のSurfynol（商標）商品群、DuPont製のZonyl（商標）商品群、及び3M製のFluorad（商標）商品群が挙げられる。

#### 【0073】

10

20

30

40

50

インクジェットインクにおいて、ポリマー相の組成は、配合物中での複合材料粒子と使用される有機溶剤との適合性を最大限に高め、また、インクが適用される基材との相互作用を最大限に高めるように選択できる。有機溶剤との最大限に高められた適合性は長期貯蔵安定性をもたらす、基材との最大限に高められた相互作用は画像領域の付着性又は耐汚染性を改善する。

【0074】

許容可能な粘度は、室温で20センチポイズ以下であり、好ましくは1.0～12.0センチポイズの範囲内、より好ましくは1.0～8.0の範囲内である。

【0075】

当該インクは、広範囲の吐出条件、即ち、サーマルインクジェット印刷装置の駆動電圧及びパルス幅、ドロップオンデマンド装置又はコンティニュアス装置のピエゾ素子の駆動周波数、並びにノズルの形状及びサイズに適合する物理的特性を有する。

【0076】

受容性基材のインク浸透を促進するために（特に、基材が高サイズ紙の場合）、浸透剤（0～10質量%）を本発明の方法で使用されるインク組成物に添加することもできる。本発明のインクに好ましい浸透剤は、最終濃度1～6質量%でn-プロパノールである。

【0077】

時が経つにつれてインク中に生じうる望ましくない微生物の増殖を妨げるために、殺生物剤（0.01～1.0質量%）を添加することもできる。本発明のインクに好ましい殺生物剤は、0.05～0.5質量%の濃度でProxel（商標）GXL（Zeneca Colours Co.製）である。任意選択的に、インクジェットインク中に存在してもよいさらなる添加剤としては、増粘剤、導電性向上剤、コゲーション防止剤（anti-kogation agent）、乾燥剤、及び脱泡剤が挙げられる。

【0078】

インク受容性基材は、往々にして、支持体と少なくとも1層のインク受容層を含む。本発明において使用されるインク受容体要素用の支持体は、紙もしくは樹脂コート紙、プラスチック、例えばポリエスチル型樹脂、例えばポリ（エチレンテフタレート）、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、メタクリル樹脂、セラファン、アセテートプラスチック、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、塩化ビニル樹脂、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリエステルジアセテート、様々なガラス材料等であることができ、あるいは、ポリオレフィン又はポリエステルから製造されたものなどの連続気泡構造を成しているものも良い。本発明において使用される支持体の厚さは、例えば12～500nm、好ましくは75～300nmであることができる。

【0079】

本発明の好ましい態様において、連続な同一の広がりを持つ多孔質インク受容層は、有機又は無機粒子を含む。使用することのできる有機粒子の例としては、Kapusniakらの米国特許第6,492,006号明細書に開示されているもののようなコア/シェル粒子、及びKapusniakらの米国特許第6,475,602号明細書に開示されているもののような均質な粒子が挙げられる。これらの特許明細書の開示は、引用によりここに含まれることにする。使用することのできる有機粒子の例としては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、セルロース誘導体、ポリビニル樹脂、エチレン-アクリルコポリマー及び重縮合ポリマー、例えばポリエステルが挙げられる。本発明において使用することのできる無機粒子の例としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、粘土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、又は酸化亜鉛が挙げられる。

【0080】

本発明の好ましい態様において、多孔質インク受容層は、20%～100%の粒子と0%から80%のポリマーバインダーを含み、好ましくは80%～95%の粒子と20%～5%のポリマーバインダーを含む。ポリマーバインダーは、親水性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、セルロースエーテル、ポリオキサゾリン、ポリビニルアセトアミド、部分的に加水分解されたポリ（酢酸ビニル/ビニルア

10

20

30

40

50

ルコール)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアルキレンオキシド、スルホン化又はリン酸化ポリエステル及びポリスチレン、カゼイン、ゼイン、アルブミン、キチン、キトサン、デキストラン、ペクチン、コラーゲン誘導体、コロジオン、寒天、アローラート、グアー、カラギーナン、トラガカン、キサンタン、ラムサン (rhamsan) 等であることができる。好ましくは、親水性ポリマーは、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリ (アルキレンオキシド)、ポリ (ビニルピロリドン)、ポリ酢酸ビニル、又はこれらのコポリマー、或いはゼラチンであることができる。

【0081】

インクジェット記録要素の機械的耐久性を付与するために、上記バインダーに作用する架橋剤を少量添加してもよい。そのような添加剤は、層の凝集強さを高める。カルボジミド類、多官能性アジリジン類、アルデヒド類、イソシアネート類、エポキシド類、多価金属カチオン、ビニルスルホン類、ビリジニウム、ビリジニウムジカチオンエーテル、メトキシアルキルメラミン類、トリアジン類、ジオキサン誘導体、クロムミョウバン、硫酸ジルコニウム等の架橋剤を使用できる。好ましくは、架橋剤は、アルデヒド類、アセタール又はケタール類、例えば、3-ジヒドロキシ-1, 4-ジオキサンである。

【0082】

本発明において、多孔質インクジェット受容層は、バインダーにより結合された無機又は有機粒子から通常構成されるものである。この種のコーティング中の粒子の量は、コーティングに高い多孔度をもたらし臨界粒子容積濃度を、往々にしてはるかに超える。インクジェット印刷工程の間、インク液滴は毛管作用を通じてコーティング中にすばやく吸収され、画像は、プリンターから排出された直後に手で触れるくらいまで乾いた状態になる。従って、多孔質コーティングは、インクの速い「乾燥」を可能にし、耐にじみ性の画像を生じる。

【0083】

多孔質インク受容層は、連続気泡ポリオレフィン、連続気泡ポリエステル、又は連続気泡膜を含むことができる。連続気泡膜は、周知の転相技術により形成することができる。連続気泡膜を含んで成る多孔質インク受容層の例は、Landry-Coltrainらの米国特許第6, 497, 941号及び第6, 503, 607号明細書に開示されている。

【0084】

市販入手可能なインクジェットプリンターは、いくつかの異なる方法を用いてインク液滴の付着を制御する。そのような方法は一般的に連続ストリームとドロップオンデマンドの二種類に分類される。

【0085】

ドロップオンデマンド方式では、例えば、デジタルデータ信号に従って制御される圧電素子、音響素子又はサーマルプロセスで発生させた圧力によって、インク液滴をオリフィスから直接インク受容層上の所定の位置に吐出する。必要でなければ、インク液滴を生成させず、プリントヘッドのオリフィスから吐出させない。インクジェット印刷法及び関連するプリンターは、市販されており、ここで詳しく説明する必要はない。

以下の例により本発明の有用性を示す。

【実施例】

【0086】

以下、略語については、明細書の最後に示す別表Aを参照のこと。

現場重合による複合材料着色剤用の顔料分散体の調製及び非複合材料着色剤マゼンタ顔料分散体1 (MD-1)

ポリマービーズ、平均直径50 µm (ミリング媒体)	325.0 g
Sun Chemical Co.製のキナクリドンマゼンタ (ピグメント・レッド122)	30 g
オレオイルメチルタウリン (OMT) カリウム塩	9.0 g
脱イオン水	210.8 g
Proxel GXL (商標) (Zeneca製の殺生物剤)	0.2 g

## 【0087】

上記成分を、Morehouse-Cowles Hochmeyer製の高エネルギー媒体微粉砕機を用いて、BY K-Gardnerから入手した2リットル二重壁容器内でミリングした。この微粉砕機は、室温で約8時間運転した。粉砕物を4~8 $\mu$ mのKIMAX(商標)プフナーロータ(VWR Scientific Productsから入手)に通して濾過することにより分散体をミリング媒体から分離した。

## 【0088】

マゼンタ顔料分散体2(MD-2)

ジアゾニウム反応による表面修飾法により調製された自己分散したピグメント・レッド 122分散体をCabot Corporationから入手した。Cabotによる試料の識別表示はIJX-266 (固形分10.2%)であった。 10

## 【0089】

イエロー顔料分散体1(YD-1)

この分散体は、マゼンタ顔料の代わりにピグメント・イエロー155(Clariant Corp.)を使用したことを除いてマゼンタ顔料分散体と同様に調製した。

## 【0090】

イエロー顔料分散体2(YD-2)

ジアゾニウム反応による表面修飾法により調製された自己分散したピグメント・イエロー74分散体をCabot Corporationから入手した。Cabotによる試料の識別表示はIJX-273 (固形分9.7%)であった。 20

## 【0091】

ミリングによる複合材料着色剤のためのポリマーの調製

320gの固体Jonrez IJ-4655(商標)(Westvaco Corporationから入手した付加ポリマー、Westvacoから知らされたところでは230の酸価、80℃のT<sub>g</sub>及び5,600の数平均分子量を有する)と260.8gの水及び699.2gの10%KOH溶液を、ポリマーが完全に溶解するまで混合することによって、ポリマーを調製した。活性ポリマーの濃度は25質量%であった。ポリマー上の酸の95%がKOHにより中和された。

## 【0092】

非複合材料着色剤のためのポリマーの調製

P-1

320gの固体Jonrez IJ-4655(商標)(Westvaco Corporationから入手した付加ポリマー、Westvacoから知らされたところでは230の酸価、80℃のT<sub>g</sub>及び5,600の数平均分子量を有する)と260.8gの水及び699.2gの10%KOH溶液を、ポリマーが完全に溶解するまで混合することによって、P-1を調製した。活性ポリマーの濃度は25質量%であった。ポリマー上の酸の95%がKOHにより中和された。 30

## 【0093】

P-2

40gの固体Jonrez IJ-4655(商標)(Westvaco Corporationから入手した付加ポリマー)と106.1gの水及び13.9gのN,N-ジメチルエタノールアミンを、ポリマーが完全に溶解するまで混合することによって、P-2を調製した。活性ポリマーの濃度は25質量%であった。ポリマー上の酸の95%がN,N-ジメチルエタノールアミンにより中和された。 40

## 【0094】

P-3

P-3は、Westvaco Corporationから入手可能なJonrez IJ-4680(商標)であった。Jonrez IJ-4680(商標)は、170の酸価及び50℃のT<sub>g</sub>を有する付加ポリマーである。有機アミンを、このポリマーを溶解させるために塩基として使用した。

## 【0095】

P-4

1000gのJonrez IJ-4680(商標)溶液(Westvaco Corporationから入手可能)と4 50

0.0 g の 10% KOH 溶液とを混合し、次いで減圧下 80℃ に加熱して揮発性有機アミンを除去することによって、P-4 を調製した。最終的な溶液の固形分は、25.84% であった。ポリマー上の酸のためのアミン対イオンは、反応後にカリウムイオンで置換されたものと推定された。

【0096】

P-5

P-5 は、Joncryl (商標) 70 (Johnson Polymer から入手可能な固形分 30% の付加樹脂溶液) であった。このポリマーは、Johnson Polymer から出版された製品案内によると 16,500 の質量平均分子量、240 の酸価及び 102℃ の T<sub>g</sub> を有する。

【0097】

P-6

AQ55 (商標) ポリエステルアイオノマーを Eastman Chemical Co. から購入し、それを水に加え、加熱し、攪拌して、濃度 30% (固形分) の AQ55 (商標) 分散体を得た。

【0098】

P-7

温度計、攪拌機、水冷凝縮器及び真空排出口を備え付けた 1 リットル樹脂フラスコ中に 40℃ で攪拌しながら、300.00 g のテトラヒドロフラン、71.46 g (0.533 モル) のジメチロールプロピオン酸、14.14 g (0.133 モル) のジ(エチレングリコール)、及び 22 滴のジブチル錫ジラウレート (触媒) を加えた。温度を 72℃ に調節し、そして均質溶液が得られたときに、174.76 g (0.666 モル) の 4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) を加えた。温度を 72℃ に約 16 時間保ち、反応を完了させると、3% 未満の遊離イソシアネートを含む中間体を得られた。遊離イソシアネートの含有量は、波数 2240 の吸収ピークの赤外分光分析により追跡した。

【0099】

反応混合物を 29.90 g の水酸化カリウム錠剤により中和した。中和した混合物に 1400 g の蒸留水を高せん断下で加えて安定な水溶液を形成し、次に減圧蒸発によりテトラヒドロフランを除去した。最終的な溶液の固形分は 19.64% であった。このポリマーは、31,550 の質量平均分子量、115 の理論酸価、及び 95℃ の T<sub>g</sub> を有する。

【0100】

P-8

Aldrich Chemical から入手可能なポリビニルアルコール (カタログ番号 36062-7、加水分解度: 80%、質量平均分子量: 9,000~10,000) 300 g を 700 g の水と混合し、そして攪拌しながら 85℃ に 6 時間加熱して、固形分 30% の透明な溶液を得た。

【0101】

ポリマーの特性評価

ガラス転移温度:

乾燥したポリマー材料のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を、20℃/分の昇温速度を用いて、示差走査熱量分析法 (DSC) により求めた。T<sub>g</sub> は、ガラス転移の変曲点として定義される。

【0102】

Jonrez IJ-4655 の平均分子量

試料を、Polymer Laboratories 製の Plgel (商標) ミニ混合 B カラムを使用してテトラヒドロフラン中でサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により分析した。カラムセットを 580~2,300,000 の間の幾つかの狭分子量分布ポリスチレン標準を用いて校正した。数平均分子量、質量平均分子量及び分散度 (質量平均分子量と数平均分子量の比として定義される) を記録した。

【0103】

平均質量平均分子量:

10

20

30

40

50

2本の7.5 mm×300 mmのPlgel混合Cカラムを使用して45℃で0.01 Mのテトラエチルアンモニウムニトロートを含む1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)中で、入射ビームから15度及び90度の角度で光散乱検出を行って、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって、試料を分析した。ランダムコイルモデルを仮定して過剰レイリー散乱から、絶対分子量分布を計算した。比屈折率増加分は、示差屈折率検出器応答の積分により得た。45℃でHFIP中での質量平均分子量(Mw)を報告する。分布及び分子量平均値は、適当な場合に、ガウシアンバンドブロードニング関数を仮定して軸分散を補正した。

#### 【0104】

##### 複合材料着色剤粒子分散体の調製

##### 重合による複合材料着色剤粒子分散体

##### マゼンタ複合材料着色剤1(MCC-1)

60 gのマゼンタ分散体(MD-1)を含む攪拌式反応器を85℃に加熱し、N<sub>2</sub>で2時間バージした。次に、この反応器に、1 gのトルエン中の0.03 gの開始剤アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。30 gの脱イオン水、0.5 gのドデシル硫酸ナトリウム界面活性剤、0.03 gの開始剤AIBN、4.5 gのメタクリル酸メチル、1.2 gのメタクリル酸、0.3 gのジビニルベンゼンを含むエマルションを連続的に2時間かけて添加した。反応器を室温に冷却する前に反応をさらに4時間続けた。次に、水中に分散された複合材料着色剤粒子(複合材料着色剤粒子分散体)をガラスファイバーに通してろ過することにより凝塊を除去した。調製された粒子は50質量%の着色剤相と50質量%のポリマー相を含む。

#### 【0105】

##### イエロー複合材料着色剤1(YCC-1)

この複合材料分散体は、マゼンタ顔料(MD-1)の代わりにピグメント・イエロー155(YD-1)(Clariant Corp.)を使用したことを除き、MCC-1と同様に調製した。

#### 【0106】

##### ミリングによる複合材料粒子分散体

##### マゼンタ複合材料着色剤2(MCC-2)

227.5 gの水及び7.5 gのポリマーを、清浄な1リットル容器(直径12 cm、高さ18 cm)に加えた。15.0 gのキナクリドン・マゼンタ(Sun Chemical Co.製のピグメント・レッド122)を250 gのSDy20ミリング媒体(直径50ミクロン)とともに加えた。その溶液を、直径60 mmのコールス(cowles)ブレード(Hi-Vits Head)を備えたPremier Mill Dispersator(2500HV)に取り付け、極低速で1時間予備混合し、次に、20℃で2000~2500 rpmで24時間混合した。スラリーを、細孔サイズ3.1 μmのガラスファイバーフィルターを使用して47 mmステンレス鋼パラボフィルターに通してろ過し、6%の顔料及び3%の分散体を含む複合材料分散体を得た。

#### 【0107】

##### イエロー複合材料着色剤2(YCC-2)

この複合材料分散体は、マゼンタ顔料の代わりにピグメント・イエロー155(Clariant Corp.)を使用したことを除き、MCC-2と同様に調製した。

#### 【0108】

##### ナノクレイLaponite RDS分散体の調製

Southern Clay Productsから入手可能なLaponite RDS粉末30 gと水970 gを60℃で6時間攪拌し、3%のLaponite RDS分散体を得た。

#### 【0109】

##### ナノクレイCloisite Na+分散体の調製

191.8 gの水及び0.2 gのDequest(商標)2006(アミノトリ(メチレンーホスホン酸)の五ナトリウム塩、Na<sub>5</sub>HATMP、Solutia Incorporatedから入手)を清浄な容器に入れた。8.0 gのCloisite Na+(Southern Clay Productsから入手可能)を6

00 g のケイ酸ジルコニウムミリング媒体（直径 1.25 mm）とともに加えた。密閉した容器を、約 200 rpm のローラーミル上に室温で 40 時間載せ、4 % の Cloisite Na<sup>+</sup> 分散体を得た。

【0110】

#### 複合材料着色剤を使用するインク調製

本発明において用いられるインク配合物は、全ての構成成分を室温において穏やかに攪拌して混合することによって調製した。顔料が 2.2 % となるように顔料分散体又は複合材料着色剤分散体のアリコート、20.0 g のジエチレングリコール、6.0 g のグリセロール、0.2 g の Surfynol（商標）465（Air Products Inc.）、2.5 g のエチレングリコールブチルエーテル [Dowanol（商標）EB（Dow Chemical Co.）]、Laponite（商標）RDS 分散体及び全量が 100.0 g となるような付加的な脱イオン水と混合した。インクを 1.5 μm のガラスマイクロファイバーフィルターに通してろ過し、真空脱気し、空のインク袋に入れた。

本発明において用いられるインク及び比較のためのインクに使用した顔料、ポリマー及びス멕タイト粘土を下記表 1 及び 2 に示す。

【0111】

【表 1】

表 1：比較用複合材料インク

インク	複合材料着色剤	Laponite（商標）RDS （インク中の質量%）
CCM-1	MCC-1	なし
CCM-2	MCC-2	なし
CCY-1	YCC-1	なし
CCY-2	YCC-2	なし

【0112】



【表 2】

表 2：本発明の複合材料インク

インク	顔料分散体	Laponite (商標) RDS (インク中の質量%)
CIM-1	MCC-1	Laponite RDS (0.55)
CIM-2	MCC-2	Laponite RDS (0.55)
CIY-1	YCC-1	Laponite RDS (0.55)
CIY-2	YCC-2	Laponite RDS (0.55)

10

## 【0113】

ナノ複合材料着色剤を使用するインク調製

本発明において用いられるインク配合物は、全ての構成成分を室温において穏やかに攪拌して混合することによって調製した。顔料が2.2%となるように顔料分散体又は複合材料着色剤分散体のアリコート、20.0gのジエチレングリコール、6.0gのグリセロール、0.2gのSurfynol (商標) 465 (Air Products Inc.)、2.5gのエチレングリコールブチルエーテル (Dowanol (商標) EB) (Dow Chemical Co.)、2.0%となるような量の下記表に示すポリマー、膨潤性粘土及び全量が100.0gとなるような附加的な脱イオン水と混合した。インクを1.5  $\mu$ mのガラスミクロファイバーフィルターに通してろ過し、真空脱気し、空のインク袋に入れた。

20

## 【0114】

本発明において用いられるインク及び比較のためのインクに使用した顔料、ポリマー及び天然又は合成スメクタイト粘土鉱物を下記表3及び4に示す。

30

## 【0115】

【表 3】

表 3 : 比較用インク

インク	顔料分散体	ポリマー (インク中 2 %)	ナノクレイ (インク中の質量%)
CM-1	MD-1	なし	なし
CM-2	MD-1	P-1	なし
CM-3	MD-1	P-2	なし
CM-4	MD-1	P-3	なし
CM-5	MD-1	P-4	なし
CM-6	MD-1	P-5	なし
CM-7	MD-1	P-6	なし
CM-8	MD-1	P-7	なし
CM-9	MD-1	P-8	なし
CM-10	MD-1	なし	Laponite RDS (商標) (0.55)
CM-11	MD-2	P-1	なし
CY-1	YD-1	なし	なし
CY-2	YD-1	P-1	なし
CY-3	YD-1	P-2	なし
CY-4	YD-1	P-3	なし
CY-5	YD-1	P-4	なし
CY-6	YD-1	P-5	なし
CY-7	YD-1	P-6	なし
CY-8	YD-1	P-7	なし
CY-9	YD-1	P-8	なし
CY-10	YD-1	なし	Laponite RDS (商標) (0.55)
CY-11	YD-2	P-1	なし

【表 4】

表 4 : 本発明のインク

インク	顔料分散体	ポリマー (インク中 2 %)	ナノクレイ (インク中の質量%)
IM-1	MD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.02)
IM-2	MD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.22)
IM-3	MD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-4	MD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.66)
IM-5	MD-1	P-2	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-6	MD-1	P-3	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-7	MD-1	P-4	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-8	MD-1	P-5	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-9	MD-1	P-6	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-10	MD-1	P-7	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-11	MD-1	P-8	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-12	MD-2	P-1	Laponite (商標) RDS (0.55)
IM-13	MD-1	P-1	Cloisite Na+ (0.55)
IY-1	YD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.02)
IY-2	YD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.22)
IY-3	YD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-4	YD-1	P-1	Laponite (商標) RDS (0.66)
IY-5	YD-1	P-2	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-6	YD-1	P-3	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-7	YD-1	P-4	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-8	YD-1	P-5	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-9	YD-1	P-6	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-10	YD-1	P-7	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-11	YD-1	P-8	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-12	YD-2	P-1	Laponite (商標) RDS (0.55)
IY-13	YD-1	P-1	Cloisite Na+ (0.55)

【0117】

## インクジェット記録媒体

ポリエチレンコート紙上に 2 層の多孔質光沢インクジェット媒体を有するインクジェット記録媒体 1 (IRL-1) を作製した。底部層は、ヒュームドアルミナ Cab-O-Sperse P 6003 (商標) (Cabot Corp.)、ポリビニルアルコール CH-23 (日本合成化学)、及び 2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン (Clariant Corp.) を 87 : 9 : 4 の質量比で含

んでなるものとし、厚みは  $38\ \mu\text{m}$  とした。頂部層は、ヒュームドアルミナ Cab-0-Sperse PG003 (商標) (Cabot Corp.)、ポリビニルアルコール GH-23 (日本合成化学)、界面活性剤 Zonyl FSN (商標) (DuPont Corp.)、及び染料材料 MM を  $69:6:5:20$  の質量比で含んでなるものとし、厚みは  $2\ \mu\text{m}$  とした。MM は、 $87$  質量% の N-ビニルベンジル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライドと  $13$  質量% のジビニルベンゼンから調製される、平均粒径が  $80\ \text{nm}$  の架橋ヒドロゲルポリマー粒子であった。

#### 【0118】

インクジェット記録媒体 2 (IRL-2) は、多孔質光沢受容体である Mitsubishi IJ-RC-UF120 (三菱製紙製) であった。

#### 【0119】

インクジェット記録媒体 3 (IRL-3) は、以下のように作製された普通紙上に 2 層コーティングを有するものであった。ベース層を得るためのコーティング溶液を、 $254\ \text{g}$  (乾燥) の沈降炭酸カルシウム Albagloss-s (商標) (Specialty Minerals Inc.) ( $70\%$  溶液として)、 $22\ \text{g}$  (乾燥) のシリカゲル Gasil (商標) 23F (Crosfield Ltd.)、 $2.6\ \text{g}$  (乾燥) のポリ(ビニルアルコール) Airvol (商標) 125 (Air Products) ( $10\%$  溶液として)、 $21\ \text{g}$  (乾燥) のスチレン-ブタジエンラテックス CP692NA (商標) (Dow Chemicals) ( $50\%$  溶液として)、及び  $0.8\ \text{g}$  の Alcolgon (商標) L-229 (Alco Chemicals) を混合することにより調製した。このコーティング溶液の濃度は、水を加えることにより  $35$  質量% に調節した。コーティング溶液を、 $185\ \text{g}/\text{m}^2$  の坪量を有する普通紙支持体 (Eastman Kodak Co.) 上に  $25^\circ\text{C}$  でビード塗布し、 $45^\circ\text{C}$  の強制空気に

#### 【0120】

頂部層を得るためのコーティング溶液は、 $15.0\ \text{g}$  (乾燥) のアルミナ Dispal (商標) 14N4-80 (Condea Vista) ( $20$  質量% 溶液として)、 $2.4\ \text{g}$  (乾燥) のヒュームドアルミナ Cab-0-Sperse (商標) PG003 (Cabot Corp.) ( $40$  質量% 溶液として)、 $0.6\ \text{g}$  (乾燥) のポリ(ビニルアルコール) Gohsenol (商標) GH-17 (日本合成化学) ( $10$  質量% 溶液として)、 $1.2\ \text{g}$  (乾燥) の(ビニルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライドとジビニルベンゼンのコポリマー (モル比  $87:13$ ) ( $20$  質量% 溶液として)、 $1.2\ \text{g}$  (乾燥) のスチレンと(ビニルベンジル)メチルベンジルアミンとジビニルベンゼンのターポリマー (モル比  $49.5:49.5:1.0$ ) ( $20$  質量% 溶液として)、 $0.9\ \text{g}$  (乾燥) のカプセル化された粒子 1 ( $40$  質量% 溶液として)、 $0.1\ \text{g}$  の Silwet (商標) L-7602 (Witco Corp.)、 $0.2\ \text{g}$  の Zonyl (商標) F5300 (DuPont Co.) 及び水を混合することにより全量を  $153\ \text{g}$  として調製した。カプセル化された粒子 1 の調製は、 $2001$  年  $8$  月  $31$  日に出願された Sadasivan らの米国特許出願公開第  $0064204$  号明細書に例 1 に開示されている。この特許出願明細書の開示は引用により含まれていくことにする。コーティング溶液を、上記のようにベース層の上に  $25^\circ\text{C}$  でビード塗布した。次に、記録要素を  $45^\circ\text{C}$  の強制空気により  $80$  秒間乾燥させ、次いで  $38^\circ\text{C}$  で  $8$  分間乾燥させた。画像受容層の厚さは  $8\ \mu\text{m}$  又は  $8.6\ \text{g}/\text{m}^2$  であった。

#### 【0121】

##### 印刷

2 つのデジタル画像をデザインし、Kodak Professional 3043 ラージフォーマットプリンター ( $720\ \text{dpi}$ 、液滴容量  $22\ \text{ピコリットル}$ ) により上記インクジェット記録媒体に印刷した。

#### 【0122】

1 つのマゼンタインクだけの使用を必要とする画像 1 は Dmax (マゼンタ) のストリッブからなる (Dmax はインク被覆率  $100\%$  を意味する)。1 つのマゼンタインクと 1 つのイエローインクの使用を必要とする画像 2 は、各  $1\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$  の  $10$  個の四角形からなり、各四角形内に等量のマゼンタインクとイエローインクを印刷し、全インクレイダンを最初の四角形から最後の四角形までで  $200\%$  (マゼンタインク  $100\%$  及びイエローインク  $100\%$ ) から  $20\%$  (マゼンタインク  $10\%$  及びイエローインク  $10\%$ ) に減

10

20

30

40

50

らした。

【0123】

以下で説明する適切な画像を用いて乾燥時間及び凝集挙動を評価した。この評価結果を以下の適切な表に示す。

【0124】

乾燥時間

画像1を印刷した直後に、各マゼンタストリップを手袋をつけた指で中程度の圧力をかけて3回こすった。受容体上のインクの乾燥耐久性を獲得するまでの時間を求めるために、これを間隔を置いて行った。時間ゼロは、画像の最後の印刷領域の即時試験として決めた。次に、画像を視覚的に評価して、こすった結果インクが除去されなくなる前に経過した全時間を求めた。視覚的評価の結果は、下記表において分単位で表した「乾燥時間」として示す。乾燥時間が短いほどより望ましい。

10

【0125】

凝集

画像2を様々なインクジェット受容体に印刷して凝集を評価した。画像2は、各1cm×2cmの10個の四角形からなり、等量のマゼンタインクとイエローインクを各四角形の中に印刷したものであった。後に続く各四角形のインク被覆量を20%ずつ減らした(マゼンタインク10%、イエローインク10%)。印刷画像を2.25倍の拡大率で視覚的に評価し、凝集又は濃度変動の見かけ上の欠陥なしに達成できた最大インク被覆量を求めた。この評価結果を「凝集」として示す。この値は、0から200までの範囲で様々な値をとるが、200は、200%のインクが適用された領域で凝集が観察されなかった最良の場合を示す。

20

【0126】

実験1

この実験では、印刷された画像の乾燥時間及び凝集に及ぼす複合材料インクへの粘土の添加の効果を比較した。画像1及び2を、比較用インク及び本発明のインクを使用してIRL-1、IRL-2及びIRL-3上に印刷した。実験1の乾燥時間及び凝集の評価結果を表5、6及び7にまとめた。これらの結果から、インク配合物におけるLaponite RDS分散体の使用は、乾燥時間を維持したまま凝集の評価結果を改善することが判る。

【0127】

30

【表 5】

表 5 : 実験 1

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のナノクレイ (インク中 の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CCM-1, CCY-1	IRL-1	比較例	なし	1	160
CIM-1, CIY1	IRL-1	本発明	0.55	1	180
CCM-2, CCY-2	IRL-1	比較例	なし	0/1	160
CIM-2, CIY2	IRL-1	本発明	0.55	0/1	180

10

20

【 0 1 2 8 】

【表 6】

表 6 : 実験 1

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のナノクレイ (インク中 の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CCM-1, CCY-1	IRL-2	比較例	なし	0	200
CIM-1, CIY1	IRL-2	本発明	0.55	0	200
CCM-2, CCY-2	IRL-2	比較例	なし	0	180
CIM-2, CIY2	IRL-2	本発明	0.55	1	200

30

40

【 0 1 2 9 】

【表 7】

表 7 : 実験 1

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のナノクレイ (インク中 の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CCM-1, CCY-1	IRL-3	比較例	なし	1	80
CIM-1, CIY1	IRL-3	本発明	0.55	1	100
CCM-2, CCY-2	IRL-3	比較例	なし	1	120
CIM-2, CIY2	IRL-3	本発明	0.55	1	140

10

20

【0130】

実験 2

この実験では、印刷された画像の乾燥時間及び凝集に及ぼす非複合材料インクへのポリマー又は粘土の添加の効果を比較した。また、この実験では、印刷された画像の乾燥時間及び凝集に及ぼす様々なレベルのスメクタイト粘土の効果を比較した。

【0131】

比較用インク及び本発明のインクを使用して、画像 1 及び 2 を IRL-1、IRL-2 及び IRL-3 に印刷した。実験 2 の乾燥時間及び凝集の評価結果を表 8、9 及び 10 に示す。これらの結果から、好ましい乾燥時間の結果を達成するのにポリマーが必要であることがわかる。しかしながら、ポリマーは、凝集の発生に対して悪影響を及ぼす。ポリマーの不在下でスメクタイト粘土を使用すると、インクジェット受容体上でのインクの乾燥時間又は凝集挙動にほとんど又は全く効果を及ぼさない。Laponite RDS (商標) 分散体のレベルを高くしてインク配合物で使用すると、ポリマーの存在下では、乾燥時間を維持したまま凝集の評価結果が改善されることが判る。

30

【0132】

【表 8】

表 8

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インク中のナノ クレイ (インク 中の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CM-1, CY-1	IRL-1	比較例	なし	なし	>1000	160
CM-2, CY-2	IRL-1	比較例	P-1	なし	1	80
CM-10, CY-10	IRL-1	比較例	なし	Laponite RDS (商標) (0.55)	>1000	160
IM-1, IY-1	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.02)	0	80
IM-2, IY-2	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.22)	0	100
IM-3, IY-3	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	120
IM-4, IY-4	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.66)	0	120



【表 9】

表 9

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インク中のナノ クレイ（インク 中の質量%）	乾燥時間 （分）	凝集
CM-1, CY-1	IRL-2	比較例	なし	なし	>1000	180
CM-2, CY-2	IRL-2	比較例	P-1	なし	0	180
CM-10, CY-10	IRL-2	比較例	なし	Laponite RDS (商標) (0.55)	>1000	200
IM-1, IY-1	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.02)	0	200
IM-2, IY-2	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.22)	0	200
IM-3, IY-3	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
IM-4, IY-4	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.66)	0	200

【 0 1 3 4 】

【表 10】

表10

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インク中のナノ クレイ (インク 中の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CM-1, CY-1	IRL-3	比較例	なし	なし	>1000	100
CM-2, CY-2	IRL-3	比較例	P-1	なし	1	80
CM-10, CY-10	IRL-3	比較例	なし	Laponite RDS (商標) (0.55)	>1000	100
IM-1, IY-1	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.02)	1	80
IM-2, IY-2	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.22)	1	100
IM-3, IY-3	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.55)	1	120
IM-4, IY-4	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.66)	0	120

【0135】

実験 3

実験 3 では、非複合材料インクにおいて様々な種類のポリマーをスメクタイト粘土と併用した場合の乾燥時間及び凝集の効果を比較した。画像 1 及び 2 を IRL-1、IRL-2 及び IRL-3 に印刷した。乾燥時間及び凝集の評価結果を下記表 11、12 及び 13 に示す。

【0136】

【表 11】

表11

インク	インクジェット 記録媒体	注記	ポリマー	ナノクレイ (イン ク中の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CM-2, CY-2	IRL-1	比較例	P-1	なし	1	80
IM-3, IY-3	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	120
CM-3, CY-3	IRL-1	比較例	P-2	なし	0	80
IM-5, IY-5	IRL-1	本発明	P-2	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	120
CM-4, CY-4	IRL-1	比較例	P-3	なし	0	120
IM-6, IY-6	IRL-1	本発明	P-3	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	160
CM-5, CY-5	IRL-1	比較例	P-4	なし	0	120
IM-7, IY-7	IRL-1	本発明	P-4	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	160
CM-6, CY-6	IRL-1	比較例	P-5	なし	0	100
IM-8, IY-8	IRL-1	本発明	P-5	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	160
CM-7, CY-7	IRL-1	比較例	P-6	なし	0	120
IM-9, IY-9	IRL-1	本発明	P-6	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	160
CM-8, CY-8	IRL-1	比較例	P-7	なし	0	120
IM-10, IY-10	IRL-1	本発明	P-7	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	120
CM-9, CY-9	IRL-1	比較例	P-8	なし	0	160
IM-11, IY-11	IRL-1	本発明	P-8	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	160

【表 12】

表12

インク	インクジェット 記録媒体	注記	ポリマー	ナノクレイ (インク 中の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CM-2, CY-2	IRL-2	比較例	P-1	なし	0	180
IM-3, IY-3	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-3, CY-3	IRL-2	比較例	P-2	なし	1	200
IM-5, IY-5	IRL-2	本発明	P-2	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-4, CY-4	IRL-2	比較例	P-3	なし	0	200
IM-6, IY-6	IRL-2	本発明	P-3	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-5, CY-5	IRL-2	比較例	P-4	なし	0	200
IM-7, IY-7	IRL-2	本発明	P-4	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-6, CY-6	IRL-2	比較例	P-5	なし	1	200
IM-8, IY-8	IRL-2	本発明	P-5	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-7, CY-7	IRL-2	比較例	P-6	なし	0	120
IM-9, IY-9	IRL-2	本発明	P-6	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	200
CM-8, CY-8	IRL-2	比較例	P-7	なし	1	140
IM-10, IY-10	IRL-2	本発明	P-7	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	140
CM-9, CY-9	IRL-2	比較例	P-8	なし	0	160
IM-11, IY-11	IRL-2	本発明	P-8	Laponite RDS (商標) (0.55)	0	180

【表 13】

表13

インク	インクジェット 記録媒体	注記	ポリマー	ナノクレイ（インク 中の質量%）	乾燥時間 （分）	凝集
CM-2, CY-2	IRL-3	比較例	P-1	なし	1	80
IM-3, IY-3	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS（商標）（0.55）	1	120
CM-3, CY-3	IRL-3	比較例	P-2	なし	1	60
IM-5, IY-5	IRL-3	本発明	P-2	Laponite RDS（商標）（0.55）	1	80
CM-4, CY-4	IRL-3	比較例	P-3	なし	0	100
IM-6, IY-6	IRL-3	本発明	P-3	Laponite RDS（商標）（0.55）	0	120
CM-5, CY-5	IRL-3	比較例	P-4	なし	0	100
IM-7, IY-7	IRL-3	本発明	P-4	Laponite RDS（商標）（0.55）	0	120
CM-6, CY-6	IRL-3	比較例	P-5	なし	1	60
IM-8, IY-8	IRL-3	本発明	P-5	Laponite RDS（商標）（0.55）	1	100
CM-7, CY-7	IRL-3	比較例	P-6	なし	0	80
IM-9, IY-9	IRL-3	本発明	P-6	Laponite RDS（商標）（0.55）	1	100
CM-8, CY-8	IRL-3	比較例	P-7	なし	0	80
IM-10, IY-10	IRL-3	本発明	P-7	Laponite RDS（商標）（0.55）	0	100
CM-9, CY-9	IRL-3	比較例	P-8	なし	1	100
IM-11, IY-11	IRL-3	本発明	P-8	Laponite RDS（商標）（0.55）	1	100

【0139】

上記結果から、凝集の改善が、多くの種類のポリマーを用いて様々な程度で達成できることが判る。これは、インクにおけるスメクタイト粘土鉱物の適合性及び適用範囲が広いことを示している。

【0140】

10

20

30

40

50

実験 4

実験 4 では、ジアゾニウム反応から調製された表面修飾顔料分散体 MD-2 及び YD-2 を使用する非複合材料インクの乾燥時間及び凝集の効果を比較した。それらをインクにおいてポリマー及び膨潤性ナノクレイと併用した。画像 1 及び 2 を IRL-1、IRL-2 及び IRL-3 に印刷した。乾燥時間及び凝集の評価結果を下記表 14 に示す。インクに膨潤性粘土を添加すると、顔料分散法に関わらず、十分な乾燥時間を維持したまま凝集性が改善されることが判る。

【 0 1 4 1 】

【表 14】

10

表14

インク	インクジェット 記録媒体	注記	ポリマー	ナノクレイ(イン ク中の質量%)	乾燥時間 (分)	凝集
CM-11, CY-11	IRL-1	比較例	P-1	なし	0	120
IM-12, IM-12	IRL-1	本発明	P-1	Laponite RDS(商標)(0.55)	0	160
CM-11, CY-11	IRL-2	比較例	P-1	なし	0	200
IM-12, IM-12	IRL-2	本発明	P-1	Laponite RDS(商標)(0.55)	0	200
CM-11, CY-11	IRL-3	比較例	P-1	なし	1	80
IM-12, IM-12	IRL-3	本発明	P-1	Laponite RDS(商標)(0.55)	0	160

20

30

【 0 1 4 2 】

実験 5

実験 5 では、非複合材料インクにおける別のスメクタイト粘土鉱物の乾燥時間及び凝集効果を比較した。これらの効果が Laponite RDS (商標) だけに限らないことを示すために、この実験では、Cloisite Na+を使用した。画像 1 及び 2 を IRL-1、IRL-2 及び IRL-3 に印刷した。乾燥時間及び凝集の評価結果を下記表 15、16 及び 17 に示す。

【 0 1 4 3 】

【表 1 5】

表15

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インクのナノ クレイ（インク 中の質量%）	乾燥時間 （分）	凝集
CM-2, CY-2	IRL-1	比較例	P-1	なし	1	80
IM-13, IY-13	IRL-1	本発明	P-1	Cloisite Na+ (0.55)	0	140

10

【 0 1 4 4 】

【表 1 6】

20

表16

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インクのナノ クレイ（インク 中の質量%）	乾燥時間 （分）	凝集
CM-2, CY-2	IRL-2	比較例	P-1	なし	0	180
IM-13, IY-13	IRL-2	本発明	P-1	Cloisite Na+ (0.55)	0	200

30

【 0 1 4 5 】

40

【表 17】

表17

インク	インクジェット 記録媒体	注記	各インク中 のポリマー	各インクのナノ クレイ（インク 中の質量%）	乾燥時間 （分）	凝集
CM-2, CY-2	IRL-3	比較例	P-1	なし	1	80
IM-13, IY-13	IRL-3	本発明	P-1	Cloisite Na+ (0.55)	1	100

## 【0146】

## 本発明の他の態様

他の態様を以下に示す。

〔態様1〕 水、複合材料着色剤粒子、天然又は合成スメクタイト粘土鉱物を含んで成るインクジェットインク組成物。

〔態様2〕 複合材料着色剤粒子が着色剤相とポリマー相を含んで成る上記態様1記載の組成物。

〔態様3〕 ポリマー相が、水溶性、水で希釈可能又は水分散性であるポリマーを含む上記態様2記載の組成物。

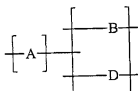
〔態様4〕 ポリマーが、インクジェットインクの全質量を基準としてインクジェットインク中に0.1質量%～20質量%の量で存在する上記態様1記載の組成物。

〔態様5〕 付加ポリマーが、アリル化合物、アリルエステル、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニル複素環式化合物、スチレン又はスチレン誘導体、オレフィン及びハロゲン化オレフィン、イタコン酸及びそのエステル、クロトン酸及びそのエステル、不飽和ニトリル、アクリル酸又はメタクリル酸及びそれらのエステル、ビニルアルコール、アクリルアミド及びメタクリルアミド、ビニルケトン、並びに多官能性モノマーからなる群から選ばれるモノマーを含んで成る上記態様3記載の組成物。

〔態様6〕 ポリエステルアイオノマーが、下記一般式：

## 【0147】

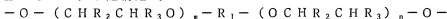
## 【化7】



## 【0148】



〔この式中、Aは、合計して反復単位の100モル%を構成する1つ以上のジオール成分の残基であって、下記構造式：



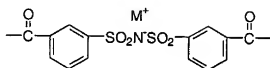
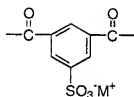
(この式中、m及びnは独立に0～4の整数を表し；R<sub>1</sub>は、S、炭素原子数1～約16のアルキレン基、炭素原子数5～約20のシクロアルキレン基、炭素原子数約8～約20のシクロビスアルキレン基、炭素原子数約7～約16のビーもしくはトリシクロアルキレン基、炭素原子数約9～約18のビーもしくはトリシクロビスアルキレン基、炭素原子数約8～約20のアレーンビスアルキレン基、又は炭素原子数6～約12のアリーレン基、カルピノール末端ポリジメチルシロキサンセグメントを表し；R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、H、炭素原子数約1～約6の置換もしくは未置換アルキル基、又は炭素原子数約6～約12の置換もしくは未置換アリール基を表す。)

により表され；

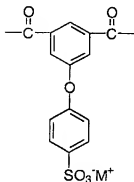
Bは、反復単位の8～50モル%を構成する二酸成分の残基であって、下記構造式：

〔0149〕

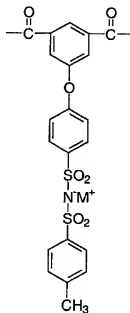
〔化8〕



20



又は



30

40

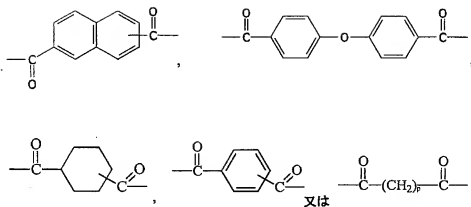
〔0150〕

(これらの式中、M<sup>+</sup>は、アルカリ金属；アンモニウム基；ホスホニウム基；複素芳香族アンモニウム基；スルホニウム基；グアニジニウム基；又はアミジニウム基を表す)のうちの1つ以上により表され；

Dは反復単位の50～92モル%を構成する二酸成分の残基であって、下記構造式：

〔0151〕

【化 9】



10

【0152】

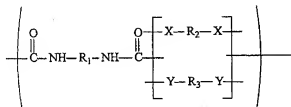
(式中、pは2～12の整数を表す)のうちの1つ以上により表される]  
により表される上記態様3記載の組成物。

20

【態様7】 ポリウレタンが、下記一般式：

【0153】

【化10】



II

30

【0154】

(式中、R<sub>1</sub>は、ジイソシアネートモノマーの重合生成物である単量体単位の中心部分を表し、R<sub>2</sub>は、ジアミン、ジオール又はポリオールの重合生成物である単量体単位の中心部分を表し、R<sub>3</sub>は、ホスホネート、カルボキシレート又はスルホネート基を含む単量体単位の中心部分であり、X及びYは同じであっても異なってもよく、-O-又は-N-原子であり、R<sub>2</sub>は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール又はポリラクトンポリオールの重合生成物である単量体単位の中心部分を表し、R<sub>2</sub>はカルボン酸の重合生成物である単量体単位の中心部分を表す)  
により表される上記態様3記載の組成物。

40

【態様8】 天然又は合成スメクタイト粘土鉱物が0.2～3.0nm×10～150nmの寸法を有する粒子を含む上記態様1又は2記載の組成物。

【態様9】 天然又は合成スメクタイト粘土鉱物が、インクジェットインク組成物の0.01～10.0質量%の濃度で存在する上記態様1又は2記載の組成物。

【0155】

別表A

&lt;分散体&gt;

50

MD-1: マゼンタ分散体 1  
 MD-2: マゼンタ分散体 2  
 YD-1: イエロー分散体 1  
 YD-2: イエロー分散体 2

<ポリマー>

P-1: ポリマー 1  
 P-2: ポリマー 2  
 P-3: ポリマー 3  
 P-4: ポリマー 4  
 P-5: ポリマー 5  
 P-6: ポリマー 6  
 P-7: ポリマー 7  
 P-8: ポリマー 8

10

<複合材料着色剤>

MCC-1: マゼンタ複合材料着色剤 1  
 MCC-2: マゼンタ複合材料着色剤 2  
 YCC-1: イエロー複合材料着色剤 1  
 YCC-2: イエロー複合材料着色剤 2

<複合材料着色剤インク>

CCM-1インク: 比較用複合材料マゼンタ 1  
 CCM-2インク: 比較用複合材料マゼンタ 2  
 CCY-1インク: 比較用複合材料イエロー 1  
 CCY-2インク: 比較用複合材料イエロー 2  
 CIM-1インク: 本発明の複合材料マゼンタ 1  
 CIM-2インク: 本発明の複合材料マゼンタ 2  
 CIY-1インク: 本発明の複合材料イエロー 1  
 CIY-2インク: 本発明の複合材料イエロー 2

20

<ナノ複合材料着色剤インク>

CM-1インク: 比較用マゼンタ 1  
 CM-2インク: 比較用マゼンタ 2  
 CM-3インク: 比較用マゼンタ 3  
 CM-4インク: 比較用マゼンタ 4  
 CM-5インク: 比較用マゼンタ 5  
 CM-6インク: 比較用マゼンタ 6  
 CM-7インク: 比較用マゼンタ 7  
 CM-8インク: 比較用マゼンタ 8  
 CM-9インク: 比較用マゼンタ 9  
 CM-10インク: 比較用マゼンタ 10  
 CM-11インク: 比較用マゼンタ 11  
 CY-1インク: 比較用イエロー 1  
 CY-2インク: 比較用イエロー 2  
 CY-3インク: 比較用イエロー 3  
 CY-4インク: 比較用イエロー 4  
 CY-5インク: 比較用イエロー 5  
 CY-6インク: 比較用イエロー 6  
 CY-7インク: 比較用イエロー 7  
 CY-8インク: 比較用イエロー 8  
 CY-9インク: 比較用イエロー 9  
 CY-10インク: 比較用イエロー 10  
 CY-11インク: 比較用イエロー 11

30

40

50

I M-1 インク :	本発明のマゼンタ 1	
I M-2 インク :	本発明のマゼンタ 2	
I M-3 インク :	本発明のマゼンタ 3	
I M-4 インク :	本発明のマゼンタ 4	
I M-5 インク :	本発明のマゼンタ 5	
I M-6 インク :	本発明のマゼンタ 6	
I M-7 インク :	本発明のマゼンタ 7	
I M-8 インク :	本発明のマゼンタ 8	
I M-9 インク :	本発明のマゼンタ 9	
I M-10 インク :	本発明のマゼンタ 10	10
I M-11 インク :	本発明のマゼンタ 11	
I M-12 インク :	本発明のマゼンタ 12	
I M-13 インク :	本発明のマゼンタ 13	
I Y-1 インク :	本発明のイエロー 1	
I Y-2 インク :	本発明のイエロー 2	
I Y-3 インク :	本発明のイエロー 3	
I Y-4 インク :	本発明のイエロー 4	
I Y-5 インク :	本発明のイエロー 5	
I Y-6 インク :	本発明のイエロー 6	
I Y-7 インク :	本発明のイエロー 7	20
I Y-8 インク :	本発明のイエロー 8	
I Y-9 インク :	本発明のイエロー 9	
I Y-10 インク :	本発明のイエロー 10	
I Y-11 インク :	本発明のイエロー 11	
I Y-12 インク :	本発明のイエロー 12	
I Y-13 インク :	本発明のイエロー 13	
<インクジェット記録媒体>		
I R L-1 :	インクジェット記録媒体 1	
I R L-2 :	インクジェット記録媒体 2	
I R L-3 :	インクジェット記録媒体 3	30

## フロントページの続き

- (72)発明者 タミー エー. マコービック  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 4 6 8, ヒルトン, ベック ロード 1 0 8 3
- (72)発明者 フェイリーン ヤウ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 2 5, ロチェスター, ウェストフィールド コモンズ 4  
5
- (72)発明者 ロバート オーウェン ジェームズ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 7, ロチェスター, オークリッジ ドライブ 7 9 2
- F ターム(参考) 2C056 EA04 FC02  
2H086 BA53 BA55 BA59  
4J039 AD01 AD03 AD04 AD06 AD08 AD10 AD12 AD13 AE04 AE06  
BA20 BD02 BE01 BE08 CA06 DA02 EA36 EA42 EA46 GA24